

明細書

塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、更に詳しくは、ゴム弾性を有し、優れた軟質成形品を得ることができ、特に高温での形状保形性を有し、圧縮永久歪みを小さくした塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物に関する。尚、本発明において、組成物等の割合を表す「部」や、樹脂中の単量体の構成比を表す「%」等の単位は、特に断らない限り質量基準で表す。

背景技術

従来より、可塑剤を配合した軟質塩化ビニル系樹脂組成物は、成形性に優れ、ホース、窓枠等の建築用ガスケット、レザー、フィルム、電線被覆、ベルトモール、ウィンドウモール、サイドモール等の自動車用ガスケット等の材料として広く使われている。しかし、この軟質塩化ビニル系樹脂組成物は加硫ゴムに比べ高温時の形状保形性や圧縮永久歪が著しく劣るという欠点があった。

これらの改良方法としては、例えば J I S K 6 7 2 0 - 2 で測定した平均重合度 2 0 0 0 ~ 4 0 0 0 の塩化ビニル系樹脂を使用する手段がある。平均重合度がこの範囲の塩化ビニル系樹脂を使用すると、J I S K 6 2 6 2 によって 7 0 ° C × 2 2 H r の条件で測定した圧縮永久歪みの値は 5 5 % 近くまで低減する。なお、平均重合度が 2 0 0 0 未満の塩化ビニル系樹脂を使用した場合の圧縮永久歪性の値は 6 0 ~ 7 0 % である。しかし、更に低い良好な圧縮永久歪性を要求する、ホース、窓枠等の建築用ガスケット、レザー、フィルム、電線被覆、ベルトモール、ウィンドウモール、サイドモール等の自動車用ガスケット等の材料としては不適である。また、さらに平均重合度が 4 0 0 0 を超える塩化ビニル系樹脂を使用しても、5 0 % 以下の圧縮永久歪の低減は図れないばかりか、軟質塩化ビニル系樹脂組成物の成形性が悪くなるという欠点があった。

そこで、成形性を改善し更に圧縮永久歪みを改良する方法として、塩化ビニル系樹脂及び可塑剤からなる塩化ビニル系樹脂組成物に部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体を添加する方法が一般的に用いられている（例えば、特開平０７－１９６８４９号公報及び特開平０８－２２５６９９号公報参照）。しかし、塩化ビニル系樹脂の平均重合度が低い場合や、部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の添加量が少ない場合は成形性は良好であるが、高温時の形状保形性や圧縮永久歪みの改善は少ない。逆に、塩化ビニル系樹脂の平均重合度が高い場合や、部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の添加量が多い場合は、高温時の形状保形性や圧縮永久歪みは改善されるが成形性が悪くなる。即ち要求される成形性を有し、高温時の形状保形性及び圧縮永久歪み特性を同時に満足させるには不十分であった。

発明の開示

本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物の要求される成形性を低下させることなく、高温時の形状保形性を付与し、圧縮永久歪みの良好な塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を提供する事を目的とする。

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、平均重合度の高い塩化ビニル系樹脂と可塑剤及び粉末化された部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体混合物を混練しペレット状にした充分なゴム弾性を有する組成物を、平均重合度の低い塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物にブレンドし混練する事で、前記の課題をすべて解消した塩化ビニル系熱可塑性エラストマーが得られる事を見いだし本発明に至った。

即ち、本発明は、（Ａ）平均重合度の高い塩化ビニル系樹脂１００部、（Ｂ）可塑剤２０～２００部、（Ｃ）粉末化された部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体５０～２００部からなる混合物を混練しペレット状にした組成物（Ｄ）を、平均重合度の低い塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物（Ｅ）にブレンドし、混練りすることにより製造される塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物である。（Ａ）塩化ビニル系樹脂の平均重合度が１７００～４０００であることが好ましい。又、（Ｃ）粉末化された部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体が、アクリロニトリル２０～４５％、ブタジエン８０～５５％の共重合体で、メチルエチルケトン不溶分が２０～９５％であるこ

とが好ましい。更に、(E) 塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物の塩化ビニル系樹脂の平均重合度が1000～1500であることが好ましい。

本発明により、塩化ビニル系樹脂組成物の成形性を低下させることなく、高温時の形状保形性を付与し、圧縮永久歪みの良好な塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を提供する事ができる。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる、(A) 平均重合度の高い塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体とそれと共重合可能な単量体との混合物を、懸濁重合法、塊状重合法、微細懸濁重合法等の通常の方法によって重合した樹脂が用いられる。好ましくは可塑剤とのブレンド性に優れる懸濁重合法の塩化ビニル系樹脂がよい。

塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えばエチレン、プロピレンなどのオレフィン類；酢酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類；メタクリルアミド、アクリロニトリルなどのアミド、ニトリル類；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類；ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの多官能性単量体；を含むものである。

これらの(A) 塩化ビニル系樹脂としては、平均重合度の高いものを用い、J I S K 6720-2により測定した平均重合度が1500～5000であることが好ましく、1700～4000がより好ましく、2500～3800が最も好ましい。平均重合度が1500未満だと、ペレット状にした組成物(D)に十分なゴム弾性が付与されず、また、平均重合度の低い塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物(E)にブレンドし、混練りすることにより製造される塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物の成形体は、高温での形状保形成が悪くなる。一方、平均重合度が5000を超えると成形加工時の熔融粘度が著しく高くなり成形加工性が悪くなり、期待するゴム弾性が付与されず、更に成形品の表面がざらつく等の問題が生じるおそれがある。

本発明で使用する（Ｂ）可塑剤については、特に限定するものではなく、従来の軟質塩化ビニル系樹脂組成物での使用例と同様に、例えばフタル酸ビス（２－エチルヘキシル）、フタル酸ジイソノニルなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ n －アルキルなどのアジピン酸エステル類；、ジブチルセバケートなどのセバシン酸エステル類；トリメリット酸トリス（２－エチルヘキシル）などのトリメリット酸エステル類；アジピン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどのポリエステル類；の１種または２種以上使用することができる。

（Ｂ）可塑剤の添加量は、（Ａ）塩化ビニル系樹脂１００部に対して２０～２００部である。２０部未満では、（Ｄ）のペレット状組成物を製造する際の熔融粘度が高くなるため、大きな熱履歴を受けてペレット状組成物が熱劣化による変色を起こす恐れがある。上記添加量が２００部を超えると、ペレット状組成物（Ｄ）から可塑剤がしみだしペレット状組成物同士互いに癒着して一体化する恐れがある。一体化したペレット状組成物（Ｄ）は、平均重合度の低い塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物（Ｅ）中へ均一に分散し難くなり、得られる塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物の成形体の諸物性が安定しないなどの問題を起こす。

本発明における塩化ビニル系熱可塑性エラストマーは、要求される物性および加工性を向上させる目的で、充填剤をペレット状にした組成物（Ｄ）および／または粉体状混合物（Ｅ）へ充填してもよい。充填剤を添加するにあたっては、充填剤をペレット状にした組成物（Ｄ）および／または粉体混合物（Ｅ）に予め添加した後に、両者を混練してもよく、ペレット状にした組成物（Ｄ）および粉体状混合物（Ｅ）を混練する際に添加してもよい。

この充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、クレイ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよび酸化アンチモンなどが挙げられる。これらの中では、塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工時の賦形性を大幅に改善する点で、炭酸カルシウムおよび／またはタルクが好ましい。また炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウムや軽質炭酸カルシウムの何れでも良い。

充填剤の使用量は特に限定されないが、一般的には本発明の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物中に５０％以下の範囲が好ましい。使用量が５０％を超えると成形品の表面が平滑にならないおそれがある。

本発明に用いられる粉末化された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(C)としてはアクリロニトリル20～45%、ブタジエン80～55%のものが好ましく、さらに、アクリロニトリル30～40%、ブタジエン60～70%のものがより好ましい。アクリロニトリルの含有量が20%未満であるか又は45%を超えると、塩化ビニル系樹脂組成物との相溶性が低下し機械的強度が低下する傾向がある。ムーニー粘度は、ML 1+4 (100℃)で20～120が好ましく、より好ましくは30～60である。また、部分架橋型のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を用いることが必要であり、その架橋度としてはメチルエチルケトン不溶分が好ましくは20～95%、さらに好ましくは40～95%であることが好適である。該不溶分が20%未満の場合、本発明の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物の成形品のゴム弾性や圧縮永久歪みの改善効果が弱く、更にシート成形品ではシートが収縮し易くなり、表面平滑性も失われる恐れがある。また、該不溶分が95%を超えると成形品の伸びが低下する。

(C) 粉末化された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の使用量は、(A) 塩化ビニル系樹脂100部に対して50～200部であり、70～150部がより好ましい。該使用量が50部未満では、得られたエラストマー組成物のゴム弾性、高温での形状保形性及び圧縮永久歪み特性等について、本発明の目的が達成されない。該使用量が200部を超えると、ペレット状組成物を製造する際、熔融粘度が著しく高くなり、ペレットの形状が不揃いになるかあるいはペレット状にならない。

(C) 粉末化されたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体の平均粒子径は、5mm以下が好ましく、1mm以下がより好ましい。平均粒子径が5mm以上では十分な均一混練が不均一となる恐れがある。粉末化は、通常の乳化重合で製造された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体をフレーク状あるいはパール状の固まりで乾燥品として取り出された後、冷凍粉碎や機械粉碎で必要な大きさに粉碎される。粉碎品はブロッキングし易いのでブロッキング防止剤として炭酸カルシウム等を添加する。ブロッキング防止剤の添加量は特に制限がないが、部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100部に対して30部以下が好ましく、30部を超えると機械的強度が低下する傾向がある。

本発明において、部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のメチルエチルケトン不溶分とは、試料1gに対してメチルエチルケトンを50cc入れ、室温にて24時間

放置した後、1時間振とうした試料を、10000rpmで90分間遠心分離したときの不溶物を真空乾燥し、そのときの不溶分重量を試料重量で割った値の百分率をいう。

本発明の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物は、前記のように（A）塩化ビニル系樹脂、（B）可塑剤、（C）粉末化された部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の混合物を混練し、好ましくは、平均サイズ（長さ）が好ましくは1～8mm、特に好ましくは1～5mmのペレット状にした組成物（D）を、塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物（E）にブレンドし混練することにより製造される。該粉体状混合物（E）に用いられる塩化ビニル系樹脂及び可塑剤は、特に限定されるものではないが、平均重合度が好ましくは、800～1500、さらに好ましくは1000～1500の塩化ビニル系樹脂が好適である。また、可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、ポリエステル類などが好適に使用される。また、粉体状混合物（E）の平均粒径は好ましくは100～2000 μ m、特に好ましくは200～1000 μ mが好適である。

上記ペレット状にした組成物（D）と塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物（E）とのブレンドする比率は、本発明で目的とするエラストマー組成物の種類によっても異なるが、（D）／（E）の比率が好ましくは、5／95～95／5、特に好ましくは10／90～50／50であるのが好適である。かかるペレット状にした組成物（D）に粉体状混合物（E）をブレンドすることによって得られる本発明の効果として、理由は明確でないが、成形はし難いが、ペレット化された十分なゴム弾性を有する組成物に、通常汎用軟質塩化ビニル系樹脂組成物と言われる組成物を混ぜて混練する事により、ゴム弾性組成物の特性をあまり損なう事なく、汎用軟質塩化ビニル系樹脂組成物の良好な成形性が付与されることである。

本発明のペレット状にした組成物（D）および／または塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物（E）には、それぞれその性能を極端に低下させない範囲内で、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリウレタン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの、塩化ビニル系樹脂との相溶性に優れる熱可塑性樹脂、塩化ビニル系樹脂に通常添加される三酸化アンチモンやホウ酸亜鉛に代表される難燃剤、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛及び三塩基性硫酸鉛等の熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、並びに、着色剤等の各種添加剤を必要に応じて添加する。

本発明の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を構成する各成分を混合、混練及びペレット化する方法や、得られた塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を成形加工する方法は特に限定されるものではなく、一般的な混合、混練、ペレタイジング方法及び成形加工方法を用いることができる。

混合機としては、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサーのような高速ミキサーやリボンブレンダー等が使用出来る。混練機としては、オープンロール、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー、加圧式ニーダー）、通常の1軸押出機、コニーダー、同方向回転2軸押出機、異方向回転2軸押出機、ニーダールーダー式高速攪拌押出機、表面に複数の溝を有する円錐形の回転子とこの回転子の外形に対応した凹みを有し、その凹面側表面に複数の溝を有するバレルとを組合せた構造を有する混練押出機であるプラスティフィケーター（WERNER & PFLIEDER社製）等が使用出来る。ペレタイジングは通常のホットカットペレタイザー、コールドペレタイザー、シートペレタイザーが使用できる。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

（実験例1）

表1に示す割合で（A）平均重合度の高い塩化ビニル系樹脂（B）可塑剤およびその他の添加剤、及び（C）粉末化された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を75リットルヘンシェルミキサーに投入し高速攪拌（1640RPM）し内容物の温度が100℃に到達したところで攪拌を止めた。内容物を取り出し、40mmコニーダーで平均サイズが3mmのペレット状組成物（D）を得た。

このペレット状組成物（D）を平均重合度の低い塩化ビニル系樹脂、可塑剤およびその他の添加剤を75リットルヘンシェルミキサーに投入し高速攪拌し粉体状混合物（E）の温度が100℃に到達したところで攪拌を止めた。ジャケットに水を流し、低速攪拌（820RPM）で内容物を冷却し70℃になったところで添加し、そのまま攪拌冷却を続け40℃に到達したところで、内容物を取り出した。

ペレット状組成物（D）と粉体状混合物（E）の混合重量比率は1：1でブレンドした。内容物を40mmコニーダーでペレット化し本発明の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得て、これを塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物の評価サンプルとした。

後述する試験方法で評価した結果を表 1 に示した。圧縮永久歪みも小さく、且つ成形加工性および高温形状保形性は良好であった。

表 1 において、実験例 1 ～ 4 は実施例であり、実験例 5 ～ 8 は比較例である。

表 1

実 験 例		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合	(A) ペレット状組成物 D	塩化ビニル系樹脂-1 塩化ビニル系樹脂-2 塩化ビニル系樹脂-3 塩化ビニル系樹脂-4	35部 65部	100部	100部	100部		100部	100部
		(B) 可塑剤-1	100部	100部	100部	100部		100部	100部
		(C) 部分架橋NBR 非架橋型NBR	100部	100部	100部	100部		100部	100部
		充填剤-1	50部	50部	50部	50部		50部	50部
	粉体状組成物 E	熱安定剤-1	3部	3部	3部	3部		3部	3部
		熱安定剤-2	3部	3部	3部	3部		3部	3部
		塩化ビニル系樹脂-3 塩化ビニル系樹脂-4	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
		可塑剤-1	65部	65部	65部	65部	50部	65部	65部
		熱安定剤-1	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部
		熱安定剤-2	1部	1部	1部	1部	1部	1部	1部
塩ビ系熱可塑性エラストマー	D組合物		100部 (ペレット状)	100部 (←)	100部 (←)	100部 (←)	-	100部 (粉体状)	100部 (ペレット状)
	E組合物		100部 (粉体状)	100部 (←)	100部 (←)	100部 (←)	100部 (粉体状)	100部 (←)	100部 (←)
	圧縮永久歪み (%) 成形加工性 高温形状保形性		52 ◎ ○	49 ○ ◎	51 ◎ ○	58 ◎ △	40 × ○	63 ○ ×	61 △ ×
備 考		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例

(使用原料)

塩化ビニル系樹脂－１：平均重合度３８００

塩化ビニル系樹脂－２：平均重合度２５００

塩化ビニル系樹脂－３：平均重合度１５００

塩化ビニル系樹脂－４：平均重合度１０００

粉末化された部分架橋アクリロニトリル・ブタジエン共重合体

部分架橋NBR： ブロッキング防止剤として日東粉化工業（株）製 炭酸カルシウム「NS－４００」を１５％含む。粒子径 1mm 以下、アクリロニトリル含有量４０％、ブタジエン含有量６０％、メチルエチルケトン不溶分８３％、ML 1＋４（１００℃）６０ 非

架橋型NBR： ブロッキング防止剤として日東粉化工業（株）製 炭酸カルシウム「NS－４００」を１５％含む。粒子径 1mm 以下、アクリロニトリル含有量３５％、ブタジエン含有量６５％、メチルエチルケトン不溶分０％、ML 1＋４（１００℃）５５

可塑剤－１：市販品、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）

充填剤－１：市販品、炭酸カルシウム 日東粉化工業（株）製 「NS－４００」

熱安定剤－１：市販品、エポキシ化大豆油

旭電化工業（株）製「アデカサイザーO－１３０P」

熱安定剤－２：市販品、バリウム亜鉛系複合安定剤

旭電化（株）製「アデカスタブAC１８３」

〔試験方法〕

(圧縮永久歪の評価)

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、試験条件 7 0℃×2 2 時間で圧縮永久歪の評価を行った。

(成形加工性の評価)

4 0 m/m 単軸押出機を使用し、ダイス温度 1 7 0℃でチューブ押出し、押出成形性の評価を行った。成形品表面が平滑で形状の良好なものを◎、成形品の表面が平滑であるが粗いものを○、成形品表面に波打ちが見られ平滑でないものを△、成形品の表面に波打ちが見られ、さらにダイの形状通りの寸法の成形品が得られないものを×とした。

(高温保形性の評価)

押出し成形により得られたチューブを170℃のギアオープンに30分間横置きし、チューブの形を下記の式(1)で評価した。

(1)

$$\text{高温保形性 (\%)} = \frac{\text{チューブが扁平した部分の一番小さな外形高さ(mm)}}{\text{ギアオープン投入前のチューブの外直径(mm)}} \times 100$$

式(1)の高温保形性で90%以上のものを◎、70%以上～90%未満のものを○、50%以上～70%未満のものを△、50%未満のものを×とした。

(実験例2)

表1に示す配合の使用原料を使用したこと以外は、実験例1と同様の条件により目的とする塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得て評価を行った。その結果を表1に示す。圧縮永久歪みも小さく、且つ成形加工性および高温形状保形性は良好であった。

(実験例3)

表1に示す配合の使用原料を使用したこと以外は、実験例1と同様の条件により目的とする塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得て評価を行った。その結果を表1に示す。圧縮永久歪みも小さく、且つ成形加工性および高温形状保形性は良好であった。

(実験例4)

表1に示す配合の使用原料を使用したこと以外は、実験例1と同様の条件により目的とする塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得て評価を行った。その結果を表1に示す。表1の評価結果が示す通りペレット状組成物に使用した塩化ビニル系樹脂の平均重合度が1500と低い為、塩化ビニル系熱可塑性エラストマーの成形加工性は良好であるが、実験例1～3に比較し、圧縮永久歪み、高温形状保形性の改善効果が少ない結果であった。

(実験例5)

表1に示す配合の使用原料を使用し、実験例1と同様の条件によりペレット状組成物(D)を得た。この組成物をそのまま(粉体状組成物(E))を混合することなく)実験例

1と同じ評価を行った。その結果を表1に示す。成形性が極めて悪く本発明の目的にそぐわない結果であった。

(実験例6)

表1に示す配合の使用原料を使用し、実験例1と同様の条件により粉体状組成物(E)を得た。この組成物をそのまま(ペレット状組成物(D))を混合することなく)実験例1と同じ評価を行った。その結果を表1に示す。本実験例6は従来の軟質塩化ビニル系組成物であり、成形性は良好であるが、圧縮永久歪み、高温形状保形性は極めて悪かった。

(実験例7)

表1に示す配合の使用原料を使用した。組成物(D)をペレット化せずに実験例1と同様の条件により目的とする塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得、評価を行った。その結果を表1に示す。成形性が極めて悪く、高温形状保形性の改善も少なかった。

(実験例8)

表1に示したように部分架橋していない非架橋型NBRを使用した以外は、実験例1と同様の条件により目的とする塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物を得て評価を行った。その結果を表1に示す。成形性も悪く、圧縮永久歪み、高温形状保形性は極めて悪かった。

請求の範囲

1. (A) 平均重合度が高い塩化ビニル系樹脂 100部、(B) 可塑剤 20～200部、(C) 粉末化された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 50～200部からなる混合物を混練しペレット状にした組成物 (D) を、平均重合度が低い塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物 (E) にブレンドし、混練りすることにより製造される塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。
2. (A) 塩化ビニル系樹脂の平均重合度が 1700～4000 である請求項 1 に記載の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。
3. (C) 粉末化された部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が、アクリロニトリル 20～45%、ブタジエン 80～55% の共重合体で、メチルエチルケトン不溶分が 20～95% である請求項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。
4. (E) 塩化ビニル系樹脂と可塑剤を混合した粉体状混合物の塩化ビニル系樹脂の平均重合度が 800～1500 である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。
5. ペレット状にした組成物 (D) と粉体状混合物 (E) とのブレンド比率 (質量) が、5/95～95/5 である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。
6. ペレット状にした組成物 (D) の平均サイズが 1～8 mm であり、粉体状混合物 (E) の平均粒径が 100～2000 μm である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の塩化ビニル系熱可塑性エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L27/06, C08J3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L27/06, C08J3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-11787 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 January, 1987 (20.01.87), Claims; page 2, upper right column, lines 1 to 8; page 2, lower right column, lines 8 to 15; examples (Family: none)	1-6
A	JP 8-225699 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims & EP 353525 A1 & US 5344864 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2004 (14.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010166

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-215477 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 December, 1983 (14.12.83), Claims; page 2, upper left column, line 17 to upper right column, line 1 (Family: none)	1-6
A	JP 11-172005 A (Mitsubishi Chemical MKV Co.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0007], [0013]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 11-199750 A (Kaneka Corp.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L27/06、C08J3/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L27/06、C08J3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 62-11787 A (電気化学工業株式会社) 1987.01.20, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第1行から第8行、第2頁右下欄第8行から第15行、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 8-225699 A (電気化学工業株式会社) 1996.09.03, 特許請求の範囲 & E P 353525 A1 & U S 5344864 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-215477 A (住友ベークライト株式会社) 1983.12.14, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第17行から右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-172005 A (三菱化学エムケーブイ株式会社) 1999.06.29, 特許請求の範囲、【0007】段落、【0013】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-199750 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.07.27, 特許請求の範囲、【0001】段落 (ファミリーなし)	1-6